

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-015595

(43)Date of publication of application : 19.01.1990

(51)Int.CI.

H05B 33/14

(21)Application number : 63-030714

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 12.02.1988

(72)Inventor : TANG CHING W
VANSLYKE STEVEN A

(30)Priority

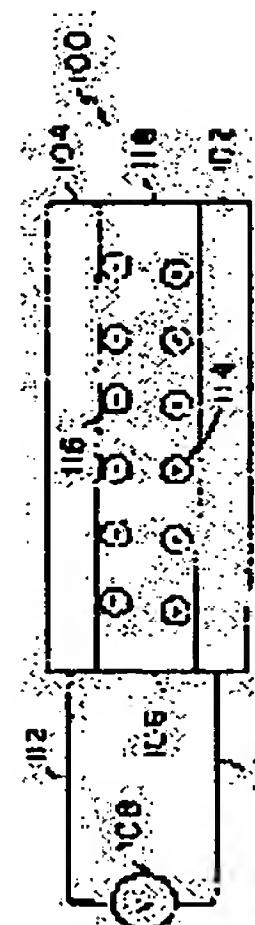
Priority number : 87 13530 Priority date : 11.02.1987 Priority country : US

(54) ELECTROLUMINESCENCE DEVICE WITH IMROVED CATHODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cathode which is capable of efficiently implanting electrons, and which is stable by composing the cathode of a layer including plural sorts of metal other than alkaline metal, and specifying a work function of at least one sort of the metal.

CONSTITUTION: An anode 102 is separated from a cathode 104 by an organic light emitting medium 106, and it is connected to an external power source 108 by conductors 102, 112. The cathode 104 comprises plural sorts of metal other than alkaline metal, and at least one sort of the metal has a work function of less than 4eV. Electrons 116 to be implanted into an electron transport layer to provide an organic light emitting zone of a device can thus be easily emitted, and a higher cathode stability can be obtained, thereby efficient light emission can be achieved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

平2-15595

⑬Int.Cl.

H. 05 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

7254-3K

⑭公開 平成2年(1990)1月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑮発明の名称 カソードを改善した電界発光デバイス

⑯特 願 昭63-30714

⑰出 願 昭63(1988)2月12日

優先権主張

⑱1987年2月11日⑲米国(US)⑳13530

㉑発 明 者

チン・ワン・タン

アメリカ合衆国ニューヨーク州14625, ロチエスター市パーク・レーン 176

㉒発 明 者

ステイーブン・アーランド・ヴァンスリイク

アメリカ合衆国ニューヨーク州14625, ロチエスター市コリングスワース・ドライブ 39

㉓出 願 人

イーストマン・コダック
ク・カンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロチエスター市スティート・ストリート 343

㉔代 理 人

弁理士 湯浅 恒三

外4名

明細書の済否(内容に変更なし)

明細書

1. [発明の名称]

カソードを改善した電界発光デバイス

2. [特許請求の範囲]

1. アノード、有機の正孔輸送域、有機の電子輸送域およびカソードをその順序で有する電界発光デバイスにおいて、前記カソードがアルカリ金属以外の複数の金属を本質的に含有する層からなり、前記金属の少くとも1種が4eV未満の仕事関数を有することを特徴とする電界発光デバイス。

3. [発明の詳細な説明]

(産業上の利用分野)

本発明は有機の電界発光デバイスに関する。更に詳細には、本発明は、アノード電極とカソード電極の間に配置される有機層から両電極間に電圧を加えた際に発光するデバイスに関する。

(従来の技術)

有機の電界発光デバイスは約20年前から知られているが、その性能の限界が多數の望ましい用途に対して障害となっていた。下記の特許・文献

は先行技術の状態を示すものである。米国特許第3,172,862号;同第3,173,050号;同第3,382,394号;同第3,530,325号;同第3,359,445号;同第3,621,321号;同第3,772,556号;同第3,995,299号;同第3,710,167号;同第4,356,429号;および同第4,539,507号;カワベ等の「ドーピング処理したアントラセンにおける緑色光域のエレクトロルミネッセンス」、日本応用物理学会誌、第10巻、第527-528頁、1971年;およびドレスナー(Dresner)の「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネッセンス」、RCA Review、第30巻、第322-334頁。

有機EL(以下、電界発光、エレクトロルミネッセンスまたはELとなる用語を同義で使用する)における最近の性能改善は広範な使用可能性を示唆しているが、大部分の実用用途では入力電圧または出力光の変動が長期にわたり或る限度以下になることが必要とされる。すなわち、カソードの安定性が関心の的であった。カソードが崩壊する

と、一定電圧を加えた際に電流密度は次第に低下する。電流密度が低下すると、光出力の水準は低くなる。印加電圧が一定の際には、発光水準が許容される水準以下たとえば周囲の照明の中で容易に眼に見える放出水準以下に低下すると、実用Eし装置の使用は終了する。印加電圧を次第に高めて発光水準を一定に保持しようとすると、Eしデバイスに加わる電界はそれに応じて増大する。場合によっては、Eしデバイス駆動回路ではうまく供給できないような電圧水準、あるいは電極分離層の誘電破壊強度を超える電界勾配(ボルト/cm)を発生して、Eしデバイスを破局的に崩壊させるような電圧水準が必要となることがある。

カソード材料を選択する際、最低仕事関数の金属は、大部分、デバイスの有機発光域を提供する電子輸送層へ注入するための電子を容易に放出することが認められる。最低仕事関数の金属はアルカリ金属であるが、空気中で不安定なためEし装置の製造に使用するには難点があり、実用的な貯蔵寿命と動作寿命を要求する簡単なデバイスの製

作には向かない。

アルカリ金属が付けられたので、マグネシウムのような他の低仕事関数金属の使用あるいは銀のように幾分高目の仕事関数の金属が高目のカソード安定性を与えることを利し、それに低仕事関数金属の電子注入の利点を加える方法が選択された。

有機Eし装置の構成で生じたその他の難点は、本発明以前には、低仕事関数金属で形成されたカソードから効率的な発光が達成できなかったことである。例えばマグネシウムのような低仕事関数金属を用いて、効率的な発光を可能にするために十分薄い金属層を形成せんと試みると、許容できないほどシート抵抗の高いものがもたらされたのである。他方、許容できる伝導性となるために十分厚い被覆をカソード金属に施すと、受光量の半分未満しか輸送されない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の一目的は、アノード、有機の正孔輸送域、有機の電子輸送域およびカソードをその順序で有し、カソードが効率的に電子を注入し、かつ、

安定であるような電界発光デバイスを提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明の目的は、カソードがアルカリ金属以外の複数の金属から本質的になり、少くとも1種の金属が4eV未満の仕事関数を有することを特徴とする電界発光デバイスにより達成される。

本発明に従う電界発光デバイス、すなわちEしデバイス100を概略的に第1図に示す。アノード102は有機発光媒体106によりカソード104から分離される。アノードとカソードは、110および112の各導体により外部電源108に接続される。電源は、連続的な直流電圧電源、交流電圧電源あるいは間欠的な直流電圧電源のいずれであってもよい。電源は、カソードに関してアノードに正のバイアスを付加できるものならば、所望のスイッチ回路を包含する通常の好都合な電源がいずれも使用可能である。アノードまたはカソードのどちらかをアース電位にすることができます。

このEし装置は、アノードがカソードよりも高

い電位にある間に順向きのバイアスを付加されたダイオードとみることができる。こうした条件下では、アノードは114として概念的に示した正孔(正電荷キャリヤ)を発光媒体に注入し、一方カソードは116に概念的に示した電子を発光媒体に注入する。従って、アノードに隣接する発光媒体の部分は正孔輸送域を形成し、一方、カソードに隣接する発光媒体の部分は電子輸送域を形成する。注入された正孔と電子は、各々反対荷電電極に向って移動する。この結果、正孔と電子は有機発光媒体内で再結合する。移動電子が正孔を満す際に伝導電位から価電子帯に落下するとエネルギーを光として放出する。すなわち、有機発光媒体は、両電極の間で各電極から移動性の電荷キャリヤを受け取る発光域を形成する。両電極を隔てる発光材料からの放出光を、1以上の端部を経由し、アノードを経由し、カソードを経由し、あるいは前記のものの組合せを経由して放出させるような別構成を選択することができる。

両電極に逆向きのバイアスをかけると、電荷の

注入は中断し、移動性電荷キャリヤの発光媒体は枯渇して発光は終了する。有機ELデバイスを作動させる最も一般的な方式は、d. e. 電源で順向きバイアスをかけ、発光の調節には外部電流の中止または変調を用いることである。

本発明の有機ELデバイスでは有機発光媒体の全厚みを1μm(10,000オングストローム)未満に制限して電極間の電圧を比較的低くしながら、効率的な発光に適した電流密度を維持することが可能である。厚みが1μm未満であると、20ボルトの印加電圧で効率的発光に適した 2×10^5 ボルト/cm以上の大電界電位が得られる。後で更に詳細に述べるように、更に印加電圧を減少させおよび/または電界電位を増大させるよう(0.1μmずなわち1000オングストロームまで)有機発光媒体の厚みを減少させることは、デバイス構成許容の範囲内に属する問題である。

この有機発光媒体は全く薄いものであるから、通常は両電極の一方から光を放出することが好ましい。これは、有機発光媒体上または別の半透明

もしくは透明な支持体上に半透明もしくは透明な被覆として電極を形成することにより達成される。被覆の厚みは、光の透過度(または消滅度)と電気伝導度(または抵抗)をバランスさせることにより決定される。光透過性の金属電極を形成する際の実質的なバランスは、代表的には伝導性被覆が約50乃至250オングストローム範囲の厚みを有することである。電極に光を透過させる意図がない場合には、製作に便利な任意の厚みを使用することもできる。

第2図に示した有機ELデバイス200は、本発明の一好適実施態様を示すものである。有機ELデバイスの歴史的発展という理由で、透明電極の使用が普通である。これは透明な絶縁性支持体201を設けることで達成され、その上に伝導性の比較的仕事関数が高い金属または金属酸化物の透明層を沈積させてアノード203を形成するのである。アノード203に直接隣接する有機発光媒体の部分は正孔輸送層として作用するので、有機発光媒体はその正孔輸送効率から選択される有機材料の層

205をアノード上に沈積させて形成することが好ましい。図の装置200の配置では、その上方表面に隣接する有機発光媒体は電子輸送層を構成し、その電子輸送効率から選択される有機材料の層207から形成される。後述するように好適な材料を選択して層205および207を形成すると、後者は発光域をも形成する。カソード209は有機発光媒体の上層上に沈積させて形成するのが便利である。

第3図の有機EL装置は本発明の別の好適実施態様を示すものである。デバイス300からの発光は、有機ELデバイスの歴史的発展とは異なり、光透過性(例えば透明または実質的に透明)のカソード309を経由する。装置300のアノードは、装置200と同様に形成することが可能であり、それによつてアノードとカソードの双方を経由して光を放出することもできるが、図に示した好適形態のデバイス300は比較的高い仕事関数の金属基材のようないくつかの電荷伝導要素を用いてアノード301を形成している。正孔輸送層305および電子輸送層307は、装置200の対応層205および207と同一に

することができる所以、説明は省略する。装置200と300の重大な差異は、後者が有機ELデバイスに通常含まれる不透明なカソードの代りに薄い光透過性(例えば透明または実質的に透明)のカソードを用いたことである。

有機ELデバイス200および300と一緒に眺めると、本発明が正極性または負極性不透明基材のいずれかの上に装置を積載する選択性を与えるものであることが明らかである。

低仕事関数の金属と少くとも1種のその他金属を組み合せたカソードを形成することにより、予期されない製作性、性能および安定性が実現されたのである。本願における低仕事関数金属は、4eV未満の仕事関数を有する金属と定義される。一般に金属の仕事関数が低いほど、有機発光媒体中に電子を注入するために要する電圧は低下する。しかしながら、最低仕事関数の金属であるアルカリ金属は反応性が過大であって簡単な構成および製作方法で安定なEL装置性能を実現するのは困難であり、(不純物濃度を除き)本発明のカソード

から除外される。

カソード用の入手可能な低仕事関数金属を、元素の周期律表の周期の順で以下に表記し、0.5eVの仕事関数ごとに区分する。下記の仕事関数は全てスゼ(Se), Physics of Semiconductor Devices, Wiley, N.Y., 1969, p.368による。

周期	元素	仕事関数 eV 幅
2	ベリリウム	3.5-4.0
3	マグネシウム	3.5-4.0
4	カルシウム	2.5-3.0
	スカンジウム	3.0-3.5
	チタン	3.5-4.0
	マンガン	3.5-4.0
	ガリウム	3.5-4.0
5	ストロンチウム	2.0-2.5
	イットリウム	2.0-2.5
	イリジウム	2.5-4.0
6	バリウム	~2.5
	ランタン	3.0-3.5
	セリウム	2.5-3.0
	プラセオジム	2.5-3.0
	ネオジム	3.0-3.5
	プロメチウム	3.0-3.5
	スマリウム	3.0-3.5
	ユーロピウム	2.5-3.0
	ガドリニウム	3.0-3.5
	テルビウム	3.0-3.5
	ジスプロシウム	3.0-3.5
	ホルミウム	3.0-3.5
	エルビウム	3.0-3.5
	ツリウム	3.0-3.5
	イットルビウム	2.5-3.0
	ルテナウム	3.0-3.5
	ハフニウム	~3.5
7	ラジウム	3.0-3.5
	アクチニウム	2.5-3.0
	トリウム	3.0-3.5
	ウラニウム	3.0-3.5

利用可能な低仕事関数金属の大部分はⅡ族すなわちアルカリ土類の金属、Ⅲ族金属(希土類金

属たとえばイットリウムやランタンを含むが、ホウ素とアルミニウムは含まない)およびアクチニド族金属に属することが前表より明らかである。アルカリ土類金属は、入手が容易であること、低費用であること、取扱い易いことおよび環境に有害なインパクトを与える可能性が少いことのため、本発明E-Lデバイスのカソード用として好適な低仕事関数金属群である。マグネシウムとカルシウムが特に好適である。Ⅲ族金属とくに希土類金属は、かなり高価ではあるが、同様の利点を有しており、特に好適な低仕事関数金属と考えられる。3.0乃至4.0eV範囲の仕事関数を有する低仕事関数金属は一般にこれより仕事関数の低い金属よりも安定であり、従って一般に好適である。

カソードの構成に包含される第二金属は、主たる一目的として(貯蔵時および作動時の双方における)カソードの安定性を増大させるものでなければならない。これはアルカリ金属以外の任意の金属から選択することができる。第二金属は自身低仕事関数の金属であってもよく、従って4eV

未満の仕事関数を有する前表記載の金属からも選択することができ、前述と同じ選択基準が十分に適用できる。第二金属は低仕事関数を有する限り、勿論第一金属の電子注入の促進を補足することができる。

別法として、4eVを超える仕事関数の各種金属から第二金属を選択することができ、これには酸化に対して更に抵抗性があり、従ってより一般的に金属元素として加工される元素が含まれる。第二金属は製作時のまま有機E-L装置内に不变に留る限り、デバイスの安定性に寄与する。

カソード用に利用可能な高仕事関数(4eV以上)の金属を元素の周期律表の順で以下に表記し、仕事関数を0.5eV幅の群に区分する。

周期	元素	仕事関数 eV 電
2	ホウ素	4.5
	炭素	4.5-5.0
3	アルミニウム	4.0-4.5
	バナジウム	4.0-4.5
	クロム	4.5-5.0
	鉄	4.0-4.5
	コバルト	4.0-4.5
	ニッケル	~4.5
	銅	4.0-4.5
	亜鉛	4.0-4.5
	ゲルマニウム	4.5-5.0
	ヒ素	5.0-5.5
	セレン	4.5-5.0
5	モリブデン	4.0-4.5
	テクネチウム	4.0-4.5
	ルテニウム	4.5-5.0
	ロジウム	4.5-5.0
	パラジウム	4.5-5.0
	銀	4.0-5.0
	カドミウム	4.0-4.5
	銅	4.0-4.5
	アンチモン	4.0-4.5
	テルル	4.5-5.0
	タンタル	4.0-4.5
	タンクステン	~4.5
	レニウム	~5.0
	オスミウム	4.5-5.0
	イリジウム	5.5-6.0
	白金	5.5-6.0
	金	4.5-5.0
	水銀	~4.5
	鉛	~4.0
	ビスマス	4.0-4.5
	ポロニウム	4.5-5.0

前記の4eV以上の仕事関数を有する入手可能な金属の表から、有力な高仕事関数金属は普通、アルミニウム、Ⅰb族金属(銅、銀および金)、Ⅳ、ⅤおよびⅥ族の金属ならびにⅦ族遷移金属とくにこの族の貴金属であることがわかる。アルミニウム、銅、銀、金、錫、鉛、ビスマス、テルルおよびアンチモンは、カソード添入用として特に好適な高仕事関数の第二金属である。

第二金属の選択を仕事関数または酸化安定性のいずれかで制限しないことの理由は幾つかある。第二金属はカソードの半量未満の成分に過ぎない。その主なる機能の一つは第一の低仕事関数を安定化することであり、驚くべきことに第二金属はこの目的をそれ自身の仕事関数や酸化され易さとは別個に達成するのである。

第二金属が果す第二の重要な機能は、カソードのシート抵抗をカソード厚みの関数として減少させることである。許容できる程の低いシート抵抗水準(平方当り100オーム未満)はカソード厚みが薄い際(250オングストローム未満)に実現可能で

あり、高水準の光透過性を有するカソードを形成することができる。このようなカソードは、許容できる程の低い抵抗を有し、かつ、最初に達成されるべき電子注入効率が高く、高度に安定で薄い透明なカソードを可能とする。このカソードは、光透過性カソードによる本発明の有機ELデバイスの実現を可能にし(但し必須ではない)。電極域から光を放出するために光透過性アノードを設ける必要がなくなるのである。

第二金属が果すと認められた第三の重要な機能は、ELデバイスの有機発光媒体上への第一金属の真空蒸着を促進することである。第二金属が沈積すると、蒸着時に真空室壁に沈積する金属は減少し、有機発光媒体上に沈積する金属が増大する。有機ELデバイスの安定化、薄いカソードのシート抵抗の減少および有機発光媒体による第一金属受入性の改善における第二金属の効力については下記の実施例で証明する。

これら諸利点の達成には第二金属は極く少量存在すれば十分である。実質的な改善を達成するに

は、第二金属がカソードの全金属原子の約0.1パーセントを占めるだけでよい。第二金属がそれ自身低仕事関数金属である場合、第一金属と第二金属は共に低仕事関数金属であり、どちらが第一金属でどちらが第二金属かは重要なことではない。例えばカソードの組成は、一方の低仕事関数金属がカソードの金属原子の約0.1パーセントを占めることから、第二の低仕事関数金属が全金属原子から約0.1パーセントを占めることまでの範囲をとることができる。二金属の一方が存在全金属の1パーセント以上を占めることが好ましく、2パーセント以上を占めるときが更に好適である。

第二金属が比較的高目の(4.0eV以上)仕事関数を有する金属である場合、低仕事関数金属がカソード全金属原子の50パーセントを超える量を占めることが好ましい。これはカソードによる電子注入効率の減少を回避するためにであるが、第二金属を添加する利点はそれがカソード全金属原子の20パーセント未満である際に本質的に実現されるという観察によっても確信される。

前述の議論はカソード形成金属を二元の組合せに限るものであったが、三、四あるいはそれ以上の数の金属の組合せが可能なることは勿論であり、所望ならばそれらの組合を使用することができる。低仕事関数の任意の好都合な組合せ物が前述の第一金属の割合を占めることは可能であり、高および／または低仕事関数金属の任意の組合せが第二金属の割合を占めることも可能である。

第二金属(单数または複数)に電気伝導度を向上させることも可能であるが、全カソード金属に占める割合が少ないので第二金属が電気伝導形態で存在する必要はない。第二金属(单数または複数)は化合物(例えば鉛、錫またはアンチモンのテルル化物)として、或いは1種以上の金属酸化物の形態など酸化された形態で、もしくは塩として存在してもよい。第一の低仕事関数金属(单数または複数)はカソード金属含量の過半量を占めて電気伝導性を担うので、時間を経れば若干酸化されるといふものの元素形態で使用することが好ましい。

覆がより多く、かつ、均一なることを示している。第4図と第5図の被覆の形成には同一の基材を使用した。

溶液または好ましくは蒸気相のいずれかから、基材上または有機発光媒体上に第一金属を単独で沈積させる際、最初は第一金属が空間的に分離された沈積物として次の沈積のための核を形成する。次の沈積はこれらの核を微結晶に成長させる。この結果は微結晶の不均一かつ無秩序な分布をもたらし、不均一なカソードを形成する。核形成段階および成長段階の少くとも一方および好ましくは兩段階で第二金属を添加すると、单一元素が与える高度の対称性が減少する。両物質は厳密に同じ結晶型およびサイズの結晶セルを形成しないので、どのような第二金属であっても対称度を低下させ、かつまた、少くともある程度まで微結晶の成長を遅らせる。第一金属と第二金属が明確に区別できる結晶型を有している場合には、空間的対称性は更に低下して微結晶の形成は更に遅れる。微結晶の成長が遅れると益々核サイトの形成が多くなる。

第二金属の介在が、シート抵抗を低下させながらカソードの安定性を高め、かつまた、光透過性を向上させる仕組みは、第4図と第5図の比較により理解することができる。第4図は、マグネシウムからなる従来すなわち先行技術の真空蒸着カソードを表示スケールまで拡大した顕微鏡写真である。マグネシウム被覆の厚みは2000オングストロームである。被覆の不均一性は容易に明らかであり、この不均一性は電気伝導性ならびに光透過能の両者を低下させる。この被覆は不均一性のため容易に浸透可能であり、従って酸化分解を一層受け易い。

これに対して、同様に2000オングストロームの厚みを有する第5図の本発明カソードは、平滑であってむらがない。このカソードはマグネシウムと銀の真空蒸着により形成されたものであり、マグネシウムと銀は10:1の原子比で存在する。すなわち、銀は全存在金属原子の9パーセントの濃度で存在する。本発明のカソードが感知できないほど微細な粒度を有することは、沈積基材の被

このようにして沈積サイト数が増大し、被覆は更に均一となる。

特定金属の選択に応じて、第二金属は、基材と更に適合する場合に不均合いなど多數の核サイトを形成し、第一金属がこれら核サイトに沈積するのである。このような機構は、実際、第一金属が基材に受け入れられる効率が、第二金属の存在により著しく高まるという観察を説明する。例えば、第二金属を共沈積させると、真空室壁への第一金属の沈積は少くなることが観察されている。

カソードの第一金属および第二金属は厳密に混合されて共沈積される。すなわち、第一金属、第二金属のいずれも、残りの金属の少くとも一部が沈積される前に沈積を完了させることはない。一般に第一金属と第二金属の同時沈積が好ましい。別法として第一金属と第二金属の沈積を連続的に増大させることも可能であり、その極限で共起沈積に接近する。

一組形成されたカソードに後処理を施すことも可能である。しかし、これは必要というわけでは

ない。例えば、基材の安定性限界内でカソードに温元界内加熱を施すことができる。リード線の接合やデバイスの封止など通常予想されるその他の処理をカソード上に施すこともできる。

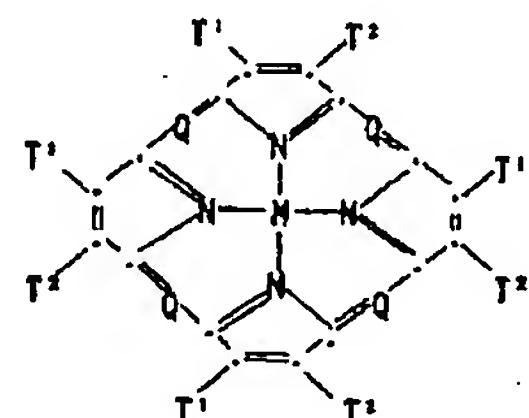
本発明Eしデバイスの有機発行媒体は、好ましくは分離した有機層を2層以上、カソードから注入された電子を輸送するための域を形成する層を1層以上、およびアノードから注入された正孔を輸送するための域を形成する層を1層以上含有する。後者の域は2以上の層から形成されることが好ましく、一層はアノードと接触した位置を占めて正孔注入域を与え、残りの層は正孔注入域を形成する層と電子輸送域を提供する層の挿入されて正孔輸送域を与える。以下の説明は3層以上の分離した有機層を使用する本発明Eし装置の好適実施態様に関するものであるが、正孔注入域を形成する層または正孔輸送層を形成する層のいずれかは省略可能であり、残りの層に両機能をもたらせることもできる。以下で説明するように、分離した正孔注入層と正孔輸送層を組み合わせて使用する

と、本発明有機Eし装置の初期性能および持続性能の水準は向上する。

ポルフィリン化合物を含有する層で有機Eし装置の正孔注入域を形成する。ポルフィリン化合物は、ポルフィリン構造から誘導され、或いはそれを包含する天然または合成された化合物である。アルダー(Alder)の米国特許第3,935,031号またはタン(Tang)の米国特許第4,356,429号にて開示されたポルフィリン化合物はいずれも使用可能である。

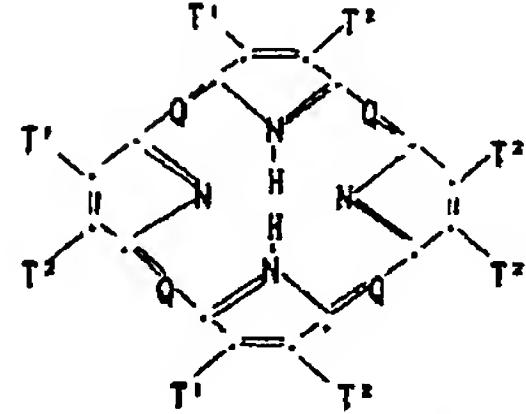
好適なポルフィリン化合物は下記構造式(I)を有するものである。

(I)



(I)式中、

(II)



有用ポルフィリン化合物の極めて好適な例は、金属を含まないフタロシアニン類と金属を含有するフタロシアニン類である。一般的のポルフィリン化合物および特定のフタロシアニンは任意の金属を含有することができるが、2以上の正電荷を有する金属が好適である。好適金属の例にはコバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケルがあり、更には銅、鉛および白金がある。

有用ポルフィリン化合物例は以下の通りである。

PC-1	ポルフィン
PC-2	1,10,15,20-テトラフェニル-21 H,23H-ポルフィン銅(II)
PC-3	1,10,15,20-テトラフェニル-21 H,23H-ポルフィン亜鉛(II)

PC-4 5,10,15,20-テトラキス(ベンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン

PC-5 シリコンフタロシアニンオキサイド

PC-6 アルミニウムフタロシアニンクロリド

PC-7 フタロシアニン(金属非含有)

PC-8 ジリチウムフタロシアニン

PC-9 銅テトラメチルフタロシアニン

PC-10 銅フタロシアニン

PC-11 クロムフタロシアニンフロリド

PC-12 亜鉛フタロシアニン

PC-13 鉛フタロシアニン

PC-14 チタンフタロシアニンオキシド

PC-15 マグネシウムフタロシアニン

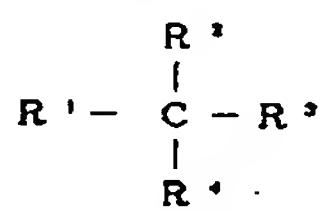
PC-16 銅オクタメチルフタロシアニン

有機EL装置の正孔輸送層は正孔を輸送する芳香族三級アミンを1種以上含有し、この芳香族三級アミンは炭素原子のみに結合された三価の窒素原子を1以上含有する化合物であり、その少くとも一つは芳香族環を有するものである。芳香族三

Gはアリーレン、シクロアルキレンまたはアルキレン基あるいは炭素-炭素結合である。

構造式(Ⅲ)を満して2個のトリアリール部分を含有する特に好適なトリアリールアミン群は、構造式(Ⅳ)を満すものである。

(IV)

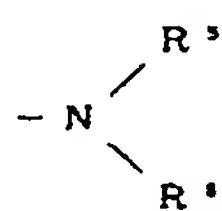


(IV)式中、

R'およびR'は各々独立に水素原子、アリール基またはアルキル基を表わすか、或いはR'とR'が一緒になってシクロアルキル基を完成させる原子を表わし、かつ

R'およびR'は各々独立に、ジアリール置換アミノ基で置換されるアリール基を表わし、構造式(V)で示される。

(V)



(V)式中、

級アミンの一形態はモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミンまたは重合体アリールアミンなどのアリールアミンである。単量体トリアリールアミンの例はクルップフェル(Klupfer)等の米国特許第3,180,730号に示されている。ビニルまたはビニレン基を有するおよび/または少くとも1個の水素含有基を有するその他の好適な置換トリアリールアミンは、ブラントレイ(Brantley)等の米国特許第3,567,450号および同第3,658,520号に開示されている。

芳香族三級アミンの好適群は、2以上の芳香族三級アミン部分を含有するものである。このような化合物は構造式(Ⅴ)で表わされるものを包含する。

(Ⅲ)



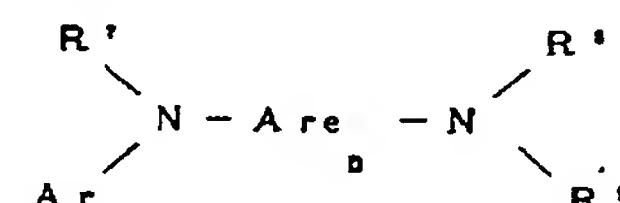
(Ⅲ)式中

Q'およびQ'は独立に芳香族三級アミン部分であり、

R'およびR'は独立に選択されたアリール基である。

その他の好適な芳香族三級アミンはテトラアリールジアミンである。好適なテトラアリールジアミンは、構造式(Ⅵ)で示されるようにアリーレン基を介して結合した2個のジアリールアミノ基を有する。好適テトラアリールジアミンは式(Ⅶ)にて表現されるものを包含する。

(VI)



(VI)式中、

Areはアリーレン基であり、

nは1乃至4の整数であり、かつ

Ar,R',R'およびR'は独立に選択されるアリール基である。

前記構造式(Ⅲ)、(Ⅳ)、(V)および(VI)の各種アルキル、アルキレン、アリールおよびアリーレン部分は、夫々置換されたものであってもよい。代表的な置換基にはアルキル基、アルコキシ基、ア

リール基、アリーロキシ基、およびフッ化物、塩化物および臭化物などのハロゲンが含まれる。

各種アルキルおよびアルキレン部分は約1乃至5炭素原子を含有するものが代表的である。シクロアルキル部分は3乃至約10炭素原子を含有できるが、代表的には5,6または7個の環炭素原子を含有し、例えばシクロヘンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチル環構造を有する。アリールおよびアリーレン部分はフェニルおよびフェニレン部分であることが好ましい。

有機エレクトロルミネッセンス媒体の全正孔輸送層を单一の芳香族三級アミンで形成することは可能であるが、芳香族三級アミンの組合せを使用すると安定性が増大することは、本発明の更なる認識である。特に下記の実施例で示すように、(V)式を満たすトリアリールアミンのようなトリアリールアミンを(V)式に示したようなテトラアリールジアミンと組み合わせて使用すると有利なることが観察されたのである。トリアリールアミンをテトラアリールジアミンと組み合わせて使用す

る際、後者はトリアリールアミンと電子注入層および電子輸送層の間に挿入される層として配置される。

代表的な有用芳香族三級アミンは、バーウィック(Berwick)等の米国特許第4,175,960号およびヴァンスライク(Van Slyke)等の米国特許第4,539,507号に開示されている。更にバーウィック等の有用な正孔輸送化合物としてN置換カルバゾールを開示しているが、これは前に開示されたジアリールアミンとトリアリールアミンの環構異形物とみられるものである。

有用な芳香族三級アミンの例は以下の通りである。

A T A - 1	1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン
A T A - 2	1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン
A T A - 3	4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クアドリフェニル
A T A - 4	ビス(4-ジメチルアミノ-2-

	メチルフェニル)-フェニルメタン
A T A - 5	N,N,N-トリ(p-トリル)アミン
A T A - 6	4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル)スチルベン
A T A - 7	N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル
A T A - 8	N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル
A T A - 9	N-フェニルカルバゾール
A T A - 10	ポリ(N-ビニルカルバゾール)

カソードに隣接する有機発光媒体層を形成する際、通常の電子注入および電子輸送化合物(单数および複数)はいずれも使用することができる。この層は、これまで教示されてきた発光物質たとえばアントラセン、ナフタレン、フェナンスレン、ビレン、クリセンおよびペリレンならびにガーニー(Gurnee)等の米国特許第3,172,862号、ガーニーの米国特許第3,173,050号、ドレスナー(Dresner)の「アントラセンにおける二重

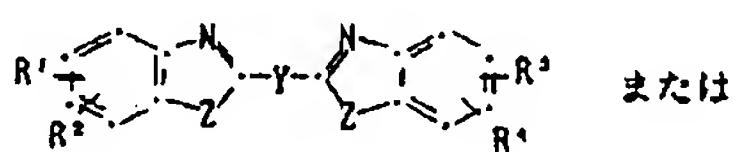
注入エレクトロルミネッセンス」、RCA Revue, 第30巻、第322-334頁、1969年; および、ドレスナーの米国特許第3,710,167号に記載されているような約8結合環まで含有するその他の結合環発光物質により形成することができる。このような結合環発光物質は薄膜(<1μm)の形成には寄与せず、従って最高のEJ装置性能水準には寄与しないが、このような発光物質を添入する有機EJ装置を本発明に従って製作すると、性能および安定性が他の点では同様な先行技術のEJ装置よりも改善されたものになる。

薄膜の形成に有用な電子輸送化合物には、1,4-ジフェニルブタジエンやテトラフェニルブタジエンなどのようなブタジエン類; クマリン; およびトランスースチルベンなどのスチルベン類があり、前記のタンの米国特許第4,356,429号に開示されている。

カソードと隣接する層の形成に使用可能な電子輸送化合物を形成する更に別の薄膜は、光学的増

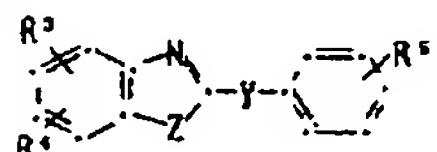
白剤とくに前記のヴァンスライク等の米国特許第4,539,507に開示されたものである。有用な光学的増白剤には構造式(VI)および(VII)を満すものが包含される。

(VI)



または

(VII)



上式中、

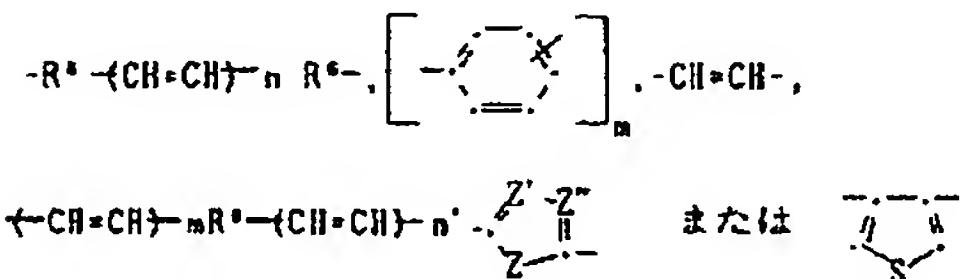
R' , R'' , R''' および R^4 は夫々、水素; 1乃至10炭素原子の飽和脂肪族基、たとえばプロピル、イーブチル、ヘプチルおよび類似物; 6乃至10炭素原子のアリール、たとえばフェニルおよびナフチル; または塩素、フッ素および類似物などのハロゲンであり; 或いは R' と R'' または R''' と R^4 は一緒にになって縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を有し、該縮合芳香族環は1乃至10炭素

原子の飽和脂肪族基たとえばメチル、エチル、プロピルおよび類似物を1種以上含有してもよい。

R^5 は1乃至20炭素原子の飽和脂肪族基、たとえばメチル、エチル、n-エイコシルおよび類似物; 6乃至10炭素原子のアリール、たとえばフェニルおよびナフチル; カルボキシル; 水素; シアノ; または塩素、フッ素および類似物などのハロゲン; 但し式(VII)式中で R' , R'' および R''' のうち2以上は3乃至10炭素原子の飽和脂肪族基、たとえば、プロピル、ブチル、ヘプチルおよび類似物であり:

Z は $-O-$, $-NH-$ または $-S-$ であり; かつ

Y は

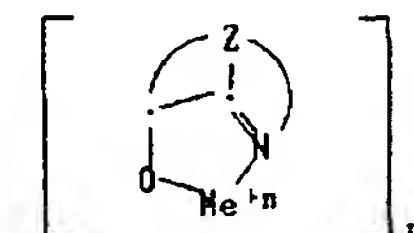
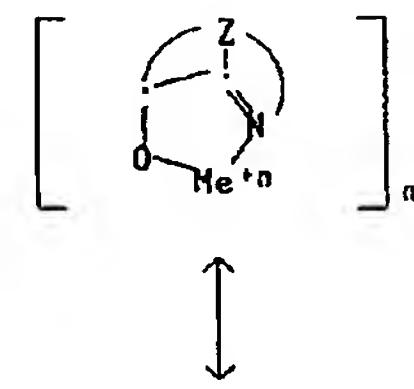


である。

但し上式中、

子輸送層の形成に使用して特に好適なものは、オキシン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリンとも称される)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド化合物の例は構造式(IV)を満すものである。

(IV)



(IV)式中、

 Me は金属を表わし、

有用と考えられる更に別の光学的増白剤は、
Chemistry of Synthetic Dyes, 1971年、
第5巻、第818-837および840頁に表記されている。
薄膜を形成しないものは、末端環の一方または双方に脂肪族部分を結合させることにより、薄膜形
成能を付与することができる。

本発明有機ELデバイスの電子注入層および電

n は1乃至3の整数であり;かつ

Zはその各々の位置が独立であって、2以上の組合芳香族環を有する核を完成させる原子を表わす。

前述のことから、金属を一価、二価、または三価の金属とすることができまするのは明らかである。例えばこの金属はリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどのアルカリ金属;マグネシウムまたはカルシウムなどのアルカリ土類金属;またはホウ素またはアルミニウムなどの土類金属である。一般に有用なキレート化金属であると知られている一価、二価または三価の金属はいずれも使用することができる。

Zは、2以上の組合芳香族環を含有し、その一方がアゾールまたはアジン環なる複素核を完成させる。所望ならば、脂肪族環と芳香族環と共に含有する更なる環を必要な二環と組合させてもよい。機能上の改善が無いまま嵩ばった分子を付加する愚を回避するため、環原子の数は18以下に維持することが好ましい。

C O - 1 0 ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]

C O - 1 1 ジリチウムエビンドリジオン

本発明の有機EL装置では、有機発光媒体の全體厚みを $1\text{ }\mu\text{m}$ (10,000オングストローム)未満に制限することにより電極間の電圧を比較的低目に保ちながら、効率的発光に適する電流密度を維持することが可能である。厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、20ボルトの印加電圧で電界電位は 2×10^5 ボルト/ cm 以上となり、効率的な発光に適合する。印加電圧を更に減少させおよび/または電界電位、従って電流密度を更に増大させるよう、有機発光媒体の厚みを(0.1 μm すなわち1000オングストロームまで)減少させることは、デバイス製作許容範囲に属する問題である。

有機発光媒体が果す一機能は、ELデバイスに電気的バイアスをかけた際に電極間の短絡を防止するための誘電バリヤーを提供することである。有機発光媒体を貫いて伸長するピンホールが1個

有用なキレート化オキシノイド化合物の例を以下に示す。

C O - 1	アルミニウムトリオキシン [a, k, a, .トリス(8-キノリノール)アルミニウム]
C O - 2	マグネシウムビスオキシン [a, k, a, .ビス(8-キノリノール)マグネシウム]
C O - 3	ビス[ベンゾ(1)-8-キノリノール]亜鉛
C O - 4	ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド
C O - 5	インジウムトリスオキシン [a, k, a, .トリス(8-キノリノール)インジウム]
C O - 6	アルミニウムトリス(5-メチルオキシン) [a, k, a, .トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム]
C O - 7	リチウムオキシン [a, k, a, .8-キノリノールリチウム]
C O - 8	ガリウムトリス(5-クロロオキシン) [a, k, a, .トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム]
C O - 9	カルシウムビス(5-クロロオキシン) [a, k, a, .ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム]

あっても、短絡が発生するであろう。单一の高密度に結晶性の発光物質たとえばアントラセンを用いた従来のEL装置と異なり、本発明のEL装置は、短絡を伴なわずに有機発光媒体を極めて薄い総括厚みまで成形することができる。その一つの理由は、三層に重なった層の存在が層内にピンホールが発生する機会を大幅に減少させ、電極間に連続な伝導路を形成するよう配列されるからであろう。このため、被覆時のフィルム形成には必ずしも理想的でない材料を用いて有機発光媒体の一層をあるいは二層ずら形成することが可能であり、ELデバイスの性能および信頼性を許容できるものにすることが可能なのである。

有機発光媒体の形成に好適な材料は、夫々、薄膜形態に成形可能なものの、すなわち $0.5\text{ }\mu\text{m}$ (5000オングストローム)未満の厚みを有する連続層に成形できるものである。

有機発光媒体の一以上の層を溶剤被覆する際には、活性材料と共にフィルム形成能ある重合体結合剤を共沈させて、ピンホールのような構造欠陥

の無い連続層にすることができる。結合剤を使用する場合、勿論それ自身高い誘電強度、好ましくは約 2×10^4 ボルト/cm以上の誘電強度を示すものでなければならない。好適重合体は、広範な既知の溶剤キャスト付加重合体および縮合重合体から選択することができる。好適な付加重合体の例は、ステレン、 α -ブチルステレン、N-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルおよび酢酸ビニルの重合体および(三元共重合体を含む)共重合体である。好適な縮合重合体の例は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリスルホンである。活性材料を不必要なまで稀釈するのを回避するため、結合剤の量は層形成材料の全重量基準で50重量パーセント未満に制限することが好ましい。

有機発光媒体を形成する好適材料は、フィルム形成材料であり、かつ、真空蒸着の可能なものである。極めて薄い無欠陥の連続層は、真空蒸着により形成可能である。特に、約50オングストロー

ームほどの厚みの個々の層も、満足なE-レディバイス性能を実現しながら存在することができる。正孔注入層として真空蒸着ポリフィリン化合物を、正孔輸送層としてフィルム形成能ある芳香族三級アミンを、電子注入および電子輸送の層としてキレート化オキシノイド化合物を使用すると、約50乃至5000オングストローム範囲の厚みが考えられ、100乃至2000オングストローム範囲の厚みが好適である。一般に有機発光媒体の総括厚みは、約1000オングストローム以上であることが好ましい。

有機E-レディ装置のアノードは、任意の便利な通常形態をとることができる。アノードを通して有機E-レディバイスからの光を透過させようとする場合には、薄い伝導性層を光透過性基材ーたとえば透明または実質的に透明なガラス板またはプラスチックフィルム上に被覆させて行なうのが便利である。本発明の有機E-レディバイスは、その一形態として、ガーニー等の米国特許第3,172,862号、ガーニーの米国特許第3,173,050号、ドレスナーの「アントラセンでの二重注入エレク

トロルミネッセンス」、RCA Review, 第30巻、第322-334頁、1969年およびドレスナーの米国特許第3,710,167号に開示されているようなガラス板上に酸化錫または酸化インジウム錫を被覆して形成した光透過性アノードを包含するこれまでの実例に従ってよい。光透過性重合体フィルムはいずれも基材として使用可能であるが、ギルソン(Gillson)の米国特許第2,733,367号およびスインデル(Swindell's)の米国特許第2,941,104号は、この目的に特に選択された重合体フィルムを開示している。

本願で使用する「光透過性」なる用語は、議論対象の層または要素が、受けた1以上の波長を好ましくは100nm以上の間隔にわたる光の50パーセント以上を透過することを単に意味する。反射(非散乱)放出光も分散(散乱)された放出光も共に重ましい装置出力があるので、半透明ならびに透明もしくは実質的に透明な材料は共に有用である。大抵の場合、有機E-レディ装置の光透過性層または要素は無色あるいは中性の光学密度を有するーすな

わち、一波長域の光が他の波長域と比較して著しく高く吸収されることはない。しかしながら、所望ならば光透過性の電極支持体または別々の重ねられたフィルムもしくは要素の光吸収性を放出光カットフィルターとして作用するよう設計できるのは勿論である。このような電極構成は、例えばフレミング(Fleming)の米国特許第4,035,686号に開示されている。電極の光透過性導電層は、受ける波長に近い厚みまたはその倍数の厚みで作製された場合には、干渉フィルターとして機能する。

本発明の有機E-レディ装置には、これまでの実例とは異って、アノードよりもむしろカソードを通して光を放出する一好適形態がある。この場合にはアノードが光透過性である必要は無くなり、実際、本発明の本形態では光に対して不透明であることが好ましい。不透明なアノードは、適当に高い仕事関数を有する任意の金属または金属の組合せを用いて形成することができる。好適なアノード金属は4eVより大なる仕事関数を有する。好適ア

ノード金属は同表に記載の高(> 4 eV)仕事関数金属の中から選択することができる。不透明アノードは支持体上の不透明金属層として、或いは分離された金属はもしくはシートとして形成することができる。

実施例

本発明およびその利点を以下の特定実施例にて更に説明する。「原子パーセント」なる用語は、存在する金属原子の全数を基準にした特定金属の存在パーセントを指す。換言すれば、モルパーセントに似ているが、分子基準でなく原子基準なのである。実施例名かで用いる「セル」なる用語は、有機ELデバイスを示すものである。

実施例1 MgおよびAgのカソード

a) 酸化錫インジウム(ITO)を被覆したソーダガラス基材を0.05μmのアルミナ研磨剤で数回研磨し、引続きイソプロピルアルコールと蒸留水の1:1(容積)混合物中で超音波洗浄を施した。次にイソプロピルアルコールでゆすぎ、窒素を送りして乾燥した。

Mgが約10:1(原子比)のときであった。

e) 電界発光の操作では、ITO電極に正の電圧をかけ、電流計を介して(Mg:Ag)電極を地面上に接続した。セルが放出する光はラジオメータまたはホトメータで検出した。セルは約3ボルトの印加電圧で緑色光を放出し始め、約5ボルトで0.05mW/cm²の水準に達した。緑色光では1mW/cm²は950cd/m²に等しいので、EL装置の発する光は周囲の部屋の明りではっきりと見えるのは明らかである。放出光のエネルギーは約1.5ボルトで1.3mW/cm²に達した。この水準を超えると、セルは不可逆的に破壊される。0.05mW/cm²の光出力時のエネルギー転化効率は約4.5×10⁻³W/Wであった。

f) 安定性の試験のため、乾燥アルゴン雰囲気中でセルを連続的に操作した。約7ボルトで5mA/cm²の電流を供給する定電流電源を用いてセルを動かした。初期の光出力は0.13mW/cm²であった。輝度が半減するまでの寿命すなわち光の水準が0.13mW/cm²から0.08mW/cm²まで低下する

b) このITO基材上に正孔輸送層、ATA-1(~750Å)を真空蒸着した。この材料は、タンゲステンフィラメントで加熱した石英ポートから蒸発させた。

c) このATA-1層の上部にCO-1(~750Å)を沈積させた。この材料は、タンゲステンフィラメントで加熱した石英ポートから蒸発させた。

d) 次に0.1cm²孔のシャドーマスクを通して、CO-1フィルムの上部に(Mg:Ag)電極(~4000Å)を沈積させた。これは電解発光セルの活性域を定める。Mg:Ag電極の沈積は二源蒸発法(a two-source evaporation technique)を用いて行なった。すなわち、二つの別々の材料源からMgとAgを共蒸発(co-evaporation)させた。Mgには有孔カバーを備えたタンタルのポートを用いた。Agには上の開いたタンタルのポートが適切であった。沈積速度は、二つの厚みモニターで独立に測定され、Mg/Ag混合物フィルムが所望の組成となるよう調整した。有用な組成はMg:

Agが約10:1(原子比)のときであった。

実施例2 ITOカソード(比較例)

カソード金属が約5000Å厚みのインジウム蒸発フィルムであったことを除き、実施例1に記載のようにガラス/ITO/ATA-1/CO-1-カソードー金属セルを調製した。これは約5ボルトで緑色光を放出し始め、約7.5ボルトで0.05mW/cm²の光水準に達し、0.5mA/cm²の電流密度を要した。このセルを0.05mW/cm²の光出力で操作した際のエネルギー転化効率は1×10⁻³W/Wであった。この効率は、Mg:Ag電極を用いた実施例1 ELセルの効率と比較して、その約1/5であった。

実施例1と同様に乾燥アルゴン雰囲気下で、インジウム電極の操作安定性を試験した。実施例1のMg:Ag電極と同じ輝度水準を達成するため、2.0mA/cm²の定電流でセルを動かし、0.15mW/cm²の初期輝度を得た。この条件下では、輝度は急速に低下した。輝度が半量になるまでの寿命は1時間未満であった。輝度は10時間以前に80

%減少した。

実施例3 A₈:希土類カソード

カソードがA₈とEuの混合層であったことを除き、実施例1と同様に、ガラス/ITO/ATA-1/CO-1/カソードのセルを調製した。この(A₈+Eu)カソードは、別々のA₈源とEu源から共蒸発により調製された。A₈:Euの重量比は約1:1であり、全厚みは約2000Åであった。

このセルはEL操作に低い電圧しか必要としなかった。このセルは約3ボルトで緑色光を放出し始め、約6.5ボルトで0.05mW/cm²水準に達した。破壊する前に達成可能な最大光エネルギーは約1.0mW/cm²であった。エネルギー転化効率は0.05mW/cm²の出力光水準で約4×10⁻³W/Wであった。

このセルの安定性は、実施例1のMg:A₈セルの安定性に匹敵した。このセルは0.05mW/cm²以上の光水準で50時間以上にわたり作動できるものと見られる。

実施例4 Euカソード(比較例)

有機膜上よりもむしろ真空システム内の取付け備品上に沈積した。共沈積法を用いると、A₈などの核形成金属は極く少量であっても、有機膜上に平滑なMg:A₈膜が沈積し、これはELセルに有用であり、システム取付け備品上への沈積は減少した。

実施例5 スチルベン電子注入層

(Mg:A₈)または(Eu:A₈)の電子注入電極は、多数の有機EL材料との組合せに有用であった。本例のセル構造はガラス/ITO/ATA-1/S-1/(Mg:A₈)であり、S-1は4,4'-ビス(5,7-ジヒペニチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベンである。(Mg:A₈)電極の使用は、カソードとしてInを使用することのみが異なるセルと比較した際に、所与水準のELセルの光出力に要する操作電圧を低下させることが見出された。

0.05mW/cm²の光水準を発生させるため(Mg:A₈)セルに必要な駆動電圧は7ボルトであり、これに対してInカソードのセルでは1.5ボルトで

カソードが純Euであったことを除き、実施例3に記載のようにガラス/ITO/ATA-1/CO-1/カソードのセルを調製した。Eu層は約5000Åの厚みであって、真空蒸着により調製された。

このEuカソードは、酸素および湿分に対して極めて感じ易いものであった。このカソードは、先ず真空蒸着器から取り出されると急速に変色した。このカソードで製作したELセルは操作不可であった。

本例は、実施例3に記載したように(A₈:Eu)混合カソードの安定下効果が必要なことを示している。

実施例6 接着性の向上

CO-1のようなキレート化オキシノイド薄膜上へのMg蒸着は、A₈またはその他の核形成金属たとえばCr, In, Tiなどと共に沈積させることにより大幅に向上した。有機薄膜上にMgのみを沈積させることは極めて困難であると判明した。Mg蒸気の原子は有機膜上に固着しようとせず、

ある。

実施例7 その他の有用なカソード組成物

ガラス/ITO/ATA-1(750Å)CO-1(750Å)/カソードセルのカソードとしてMg:Cu, Mg:InおよびMg:Snのカソード組成物を使用した。全ての場合に、このセルは低い操作電圧しか必要としなかった。代表的には約3ボルトでセルは発光を始め、約6-7ボルトで0.05mW/cm²の光強度に達した。これらの諸特性は、実施例1に記載のようなMg:A₈電極を使用するセルで観察された特性に類似している。

実施例8 伝導度および光透過度の向上

ガラス基材上に、実施例1に記載のようにCO-1を真空蒸着させた。このCO-1層上に、原子比10:1のマグネシウムと銀を下記第I表に報じたような種々の厚みで共沈積させた。第I表はカソード厚みと抵抗および光透過度百分率の測定値を相關させた表である。第II表は、カソード沈積時に銀を省略したことだけが異なる場合の抵抗と透過度を比較したものである。

第Ⅰ表 (実施例)

ガラス基材/CO-1(750Å)/Mg:Ag(10:1)		
厚み	シート抵抗 オーム/平方	透過パーセント 550nm
50	1460	76
70	420	69
100	68	47
125	44	33
150	40	29
120	28	15

第Ⅱ表 (比較例)

ガラス基材/CO-1(750Å)/Ag		
厚み	シート抵抗 オーム/平方	透過パーセント 550nm
50	$>1 \times 10^7$	87
70	$>1 \times 10^7$	87
100	$>1 \times 10^7$	60
125	$>1 \times 10^7$	50
150	2.48×10^3	43
200	1.52×10^2	34

第Ⅰ表と第Ⅱ表のデータ比較から、Agが存在するとの所与カソード層厚みでも、透過光パーセントはあまり低下せずに抵抗は著しく減少することが明らかである。

実施例9 Mg:Agの各種比率

本例の場合、MgとAgの比率のみが異なる厚み140オングストロームの一連のカソード被覆を形成したことを除き、実施例8で述べたものと本質的に類似した方法を実施した。ガラス上に直接沈積させ、CO-1層は省略した。MgとAg比率を変えた効果を第Ⅲに要約する。

第Ⅲ表

ガラス基材/Mg:Ag(140Å)				
試料	原子比		シート抵抗 オーム/平方	透過パーセント 550nm
	Mg	Ag		
1	10	4	29.8	23
2	10	2	57.6	22
3	10	1	39.2	21
4	10	0.5	31.2	20
5	10	0.2	28.0	25
6	10	0	$>1 \times 10^7$	41

第Ⅲ表から、10:4乃至0.2なるMg:Ag原子比の範囲で、シート抵抗は30乃至60オーム/平方の範囲に留まり、一方の透過光百分率は20乃至25パーセントの範囲に留まった。しかしながら

ら、銀が存在しないと、カソード層は本質的に非伝導性になった。

実施例10 カソード均一性の眼で観た比較

ガラス/ITO(375Å)/ATA-7(375Å)/CO-1(635Å)/カソードなる構造の2個のELセルを調製した。このカソードは両者共に厚みが2000オングストロームであった。

一方のELセルのカソードは、Mgのみを真空蒸着させて形成した対照カソードであった。他方のELセルのカソードは、Mg:Agの原子比を10:1にして形成した。光学顕微鏡写真(倍率1000×)は、Mgカソードの場合には粒状構造を示しており(第4図)、これに対してMg:Agカソードの場合には平滑で特徴のない構造を示している(第5図)。Mgのみが沈積である粒状乃至島状構造は、Mg単独の伝導度が低厚み水準で低い理由を説明するものと思われる。

実施例11 効率の向上

本例は、低仕事関数としてMgを、安定化成分としてその他の各種元素を用いると、効率的な電

子注入電極(カソード)が調製可能なることを示すものである。この電界発光セルは下記の形状を有する。

ガラス/ITO/PC-10(375Å)/ATA-7(375Å)/CO-1(625Å)/カソード(2000Å)

このカソードの組成を電界発光セル効率と共に第Ⅳ表に示す。この合金カソードを有するセルの効率は約0.0025ワット/ワットであり、これは純Mgカソードを有する最良のセルに類似している。この効率は、貴金属のAgから半金属のTeまでの範囲で、どのような安定化成分を選択するかには比較的関係しない。これらのセルの駆動電圧は一般に5乃至10ボルトの範囲内である。Mg成分を含有しないカソードは電子注入接触が不十分であり、第Ⅳ表に示したように効率が極めて低い電界発光セルとなる。これらのセルは高目の駆動電圧、代表的には約20ボルトの駆動電圧を必要とする。(但し、1nの所要電圧は約10乃至15ボルトであり、これを除く)

試料	カソード組成	第IV表 二元カソード組成によるEJ効率の向上		
		Mg:X	原子%	効率
1	Mg:Ag	8.7		2.5×10^{-3}
2	Mg:In	11.5		1.8×10^{-3}
3	Mg:Sn	8.2		2.5×10^{-3}
4	Mg:Sb	7.2		2.9×10^{-3}
5	Mg:Te	9.6		2.7×10^{-3}
6	Mg:Mn	11.5		2.3×10^{-3}
7	:Ag	100		8.0×10^{-4}
8	:In	100		7.0×10^{-4}
9	:Sn	100		5.0×10^{-4}
10	:Mn	100		0
11	:Mg	100		$0.2 \times 10^{-3}^{**}$

* カソード中のXの原子%

** 数個の沈積を調製する際に観察された偏差を表わす。

実施例1.2 安定性の向上

本例は、純Mg電極が周囲条件下で極度に不安定であること、および合金カソードを有する電界発光セルが比較的良好な安定性を有することを示すものである。この電界発光セルは下記の形状を有する。

ソードに比べて周囲条件に対する安定性が良好なことに基くものである。純Mgカソードを有するセルは、その初期効率は良好であっても、おそらくはMg電極が急速に腐食するため周囲環境に対して不安定である。相対湿度が20%以上の周囲環境下では、暗色の非放出性スポットがセル内に過度に発生するため、電界発光効率は数時間で低下する。これとは対照的に、Agが1原子%以上、50%以下(好適範囲)存在するMg:Agカソードを有するセルは、同様な周囲条件下で200時間以上にわたりその初期効率を維持することができる。第V表に、種々のカソード組成を有する一連のセルで周囲環境試験を行なった結果を表記する。時間の関数としての効率の変化は、おそらく暗色スポットが種々の度合で発生したことによるものと思われる。

ガラス/ITO/PC-10(375Å)/

ATA-7(375Å)/CO-1(625Å)/Mg:Ag(2000Å)

Agが0乃至100原子%の範囲にあるMg:Agカソードの組成を、セル調製後の種々の時間間隔での電界発光効率と共に第V表に示す。純Mgカソードを有するセルの初期効率が0(機能しないセル)から0.002ワット/ワットという高い効率まで変化したことに注目されたい。このような変化は、蒸着条件に依存するように思われる。一般にMgの沈積速度が大であって(>100Å/秒)沈積時の室内圧力が低いほど(<10⁻⁴トル)、電界発光セルの効率は大となる。これとは対照的に、Mg:Ag合金電極(Agが50原子%まで)を使用すると、沈積速度5乃至100Å/秒および室内圧力10⁻⁴乃至10⁻⁵トルの範囲の種々の沈積条件下で、効率的な電界発光セルを再現性良く調製することができる。このMg:Ag合金フィルムは、Agが0.1原子%以上で存在する限り、常に第5図に示すように平滑かつ特徴のないものである。

Mg:Agカソードの有用性は、明らかに純Mgカ

第V表
周囲環境安定性対Mg:Agカソード組成

試料	Ag	初期	原子%	効率	ワット/ワット	45時間	220時間
1	0	0-0.002*		$<1.0 \times 10^{-4}$	0		
2	2	2.2×10^{-3}		2.8×10^{-3}	2.1×10^{-3}		
3	5	2.4×10^{-3}		2.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}		
4	10	2.5×10^{-3}		2.9×10^{-3}	2.3×10^{-3}		
5	33	1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}		
6	50	1.3×10^{-3}		2.0×10^{-3}	1.6×10^{-3}		
7	83	6.0×10^{-4}		3.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}		
8	100	2.0×10^{-4}		$<1 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$		

* 数個の沈積物を調製した際に観察された偏差(発明の効果)

有機EJデバイスのカソードに低仕事関数の金属と1種以上のその他の金属を前記のように組み合せて用いると、カソードの安定性が改善され、従って全体的に装置の安定性が改善されることが見られた。カソード材料としてのアルカリ金属以外の低仕事関数金属の初期性能の有利性は、更に安定な高い仕事関数の金属と組み合せた際には僅かしか減少せず、一方では第二金属の存在量が少量であっても、EJデバイスの寿命は著しく

延長されることが観察された。更には、寿命が延長されることの利点は、カソード金属がアルカリ金属以外の低仕事関数金属である際にも実現可能である。更には、本発明の有機ELデバイスのカソードの形成に金属の組合せを使用すると、製作に際して予期せざる利点がもたらされた。例えばカソードの真空蒸着時に電子輸送有機層による受入れが改善されたのである。

本発明のカソード金属の組合せにより実現されるその他の利点は、低仕事関数金属の使用により、光透過性であると同時にシート抵抗の低いカソードの調製が可能となったことである。すなわち、アノードが光透過機能を果す必要がない有機EL装置の構成をとる選択性が与えられたわけであり、それにより有機ELデバイスに新用途の機会が与えられたのである。

4. [図面の簡単な説明]

第1図、第2図および第3図は、ELデバイスの概略図である。

第4図と第5図は、夫々、従来カソードと本発

明のカソードの顕微鏡写真である。

各層の厚みは薄すぎ、各種デバイス要素の厚み差は大き過ぎて実際のものに比例した尺度で図示することができないため、図面は概略的なものである。

番号の説明

100はELデバイス、102はアノード、104はカソード、106は発光媒体、108は電源、110と112は導体、114は注入された正孔を概念的に表わす、116は注入された電子を概念的に表わす、118は発光材料の端部を表わす、200はELデバイス、201は支持体、203はアノード、205は正孔輸送層、207は電子輸送層、209はカソード、300はELデバイス、301はアノード、305は正孔輸送層、307は電子輸送層、309はカソードである。

代理人弁理士湯浅義三

(外4名)

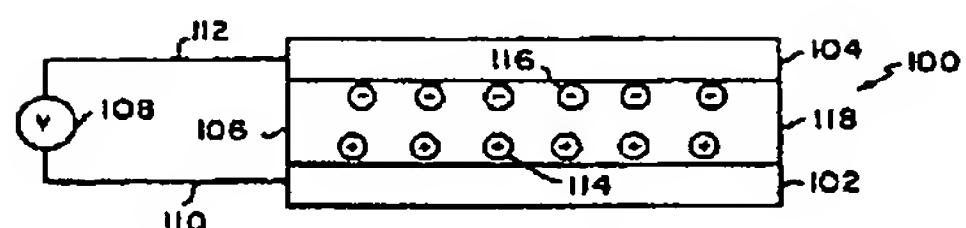


FIG. 1

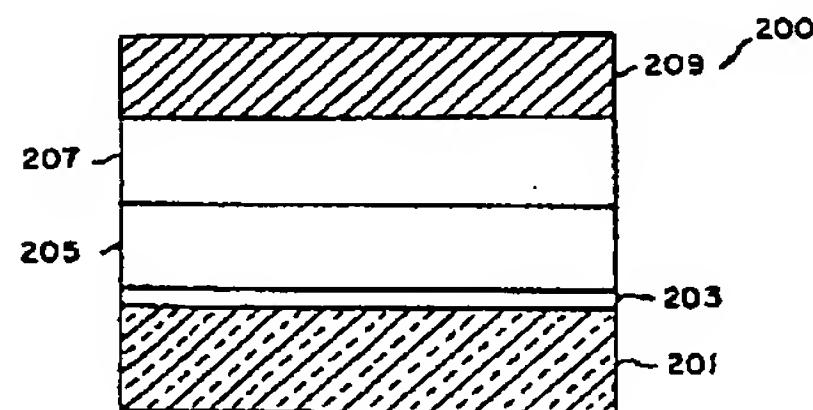


FIG. 2

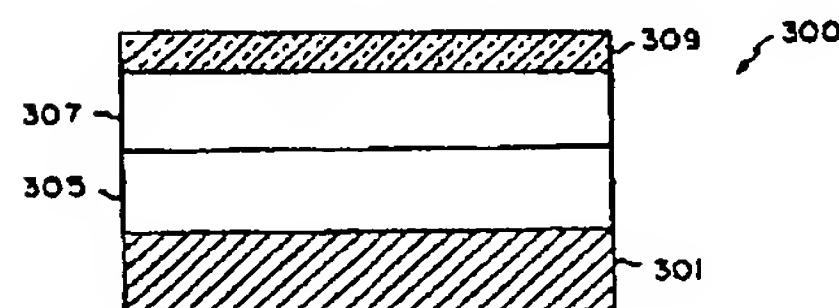


FIG. 3

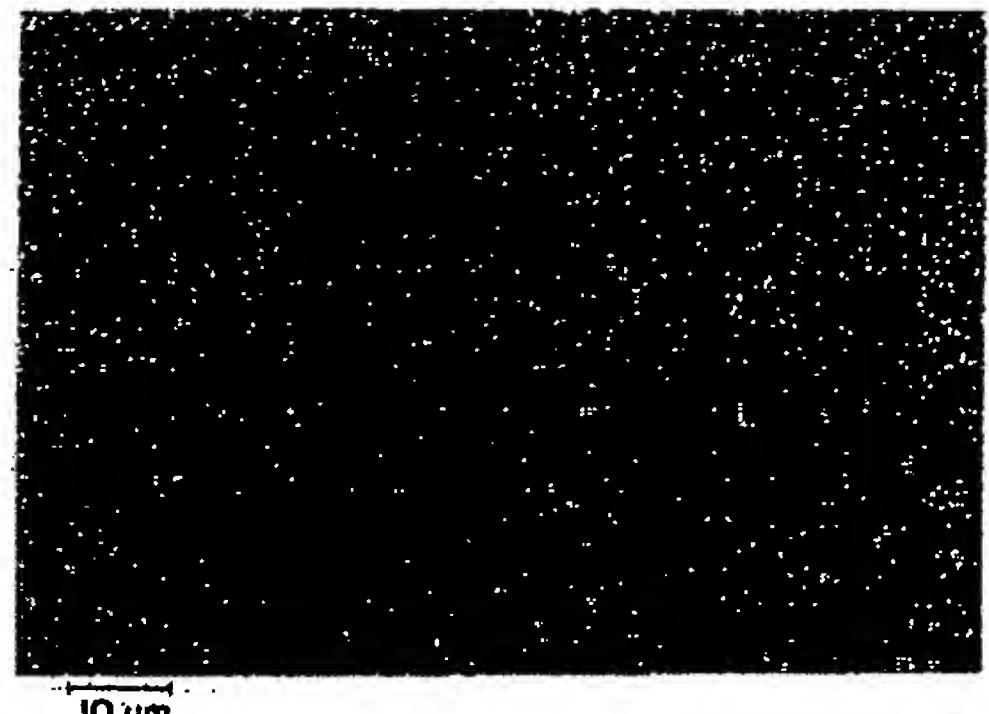


FIG. 4



FIG. 5

手錠補正書(方式)

特許庁長官 吉田文毅殿
平成元年6月^{15日}

1. 事件の表示
昭和63年特許第30714号

2. 発明の名称

カソードを改善した電界発光デバイス

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住所

名称 (707) イーストマン・コダック・カンパニー

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区

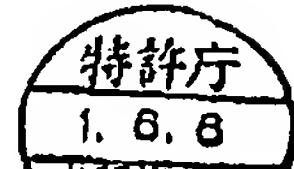
電話 270-6641~6646

氏名 (2770) 井理士 浩浅恭三

5. 補正命令の日付 平成1年5月30日 (発送日)

6. 補正の対象
修正した明細書

7. 補正の内容
別紙の通り (尚、明細書の内容には変更なし)



手錠補正書(方式)

特許庁長官 吉田文毅殿
平成元年6月^{15日}

1. 事件の表示
昭和63年特許第30714号

2. 発明の名称

カソードを改善した電界発光デバイス

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住所

名称 (707) イーストマン・コダック・カンパニー

4. 代理人

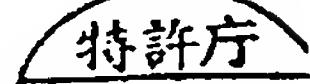
住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区

電話 270-6641~6646

氏名 (2770) 井理士 浩浅恭三

5. 補正命令の日付 平成1年5月30日 (発送日)

6. 補正の対象
明細書の【図面の簡単な説明】の欄



7. 補正の内容

明細書第63頁末行ないし第64頁第5行の記載「第4図と第5図は…図面は概略的なものである。」を下記の通り訂正する。

「各層の厚みは薄すぎ、各種デバイス要素の厚みの差は大き過ぎて実際の各層に比例した尺度で図示することができないため、図面は概略的なものである。

第4図は従来技術におけるマグネシウムから成る真空蒸着カソードの表面組織を示す顕微鏡写真である。

第5図は本発明のマグネシウムと銀とから成る真空蒸着カソードの表面組織を示す顕微鏡写真である。」